

09/857209

531 Rec'd CTM 22 JUN 2001

DOCKET NO.: 209663US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: TACHIBANA Yuko et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP99/07344

INTERNATIONAL FILING DATE: December 27, 1999

FOR: LAMINATE AND ITS PRODUCTION METHOD

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

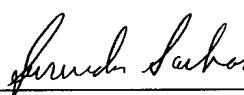
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b>COUNTRY</b>	<b>APPLICATION NO</b>	<b>DAY/MONTH/YEAR</b>
Japan	10-374186	28 December 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP99/07344. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

DOCTORS

22 VCC

1971-12

PCT/JP99/07344

09/857209

03.02.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE

JP 99/7344 JAPANESE GOVERNMENT

ENCL

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年12月28日

REC'D 18 FEB 2000

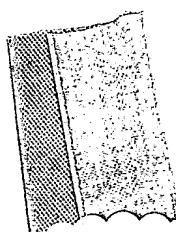
出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第374186号

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s):

旭硝子株式会社



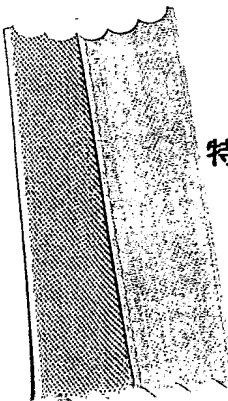
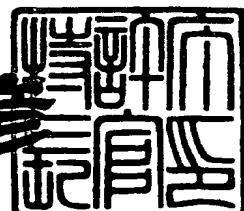
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3093475

【書類名】 特許願

【整理番号】 AGC980679

【提出日】 平成10年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 7/02  
C03C 17/06

【発明の名称】 積層体およびその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 橋 ゆう子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 大崎 壽

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【郵便番号】 101

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号早川トナカイビル3階

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100090217

【郵便番号】 101

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号早川トナカイ  
ビル3階

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とが、この順に交互に $2n+1$  ( $n$ は正の整数) 層積層され、各チタン酸化物層は波長 $550\text{ nm}$ での屈折率が $2.4$ 以上である積層体であって、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも1つに波長 $550\text{ nm}$ での屈折率が $2.4$ 未満の中間層が介設されている積層体。

【請求項2】

中間層が、酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物およびホウ化物から選ばれる少なくとも1種からなる層である請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

中間層の厚さが、 $0.1 \sim 30\text{ nm}$ である請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

金属層が、銀、銅および金から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する層である請求項1～3のいずれかに記載の積層体。

【請求項5】

シート抵抗値が $0.5 \sim 3.5\Omega/\square$ 、可視光透過率が $40\%$ 以上、かつ可視光反射率が $10\%$ 以下である請求項1～4のいずれかに記載の積層体。

【請求項6】

低反射性能を有する樹脂フィルムをさらに積層してなる請求項1～5に記載の積層体。

【請求項7】

近赤外遮蔽性能を有する樹脂フィルムをさらに積層してなる請求項1～6に記載の積層体。

【請求項8】

可視光反射率が $3\%$ 以下である請求項5～7のいずれかに記載の積層体。

【請求項9】

基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とを、この順に交互に $2n+1$  ( $n$ は正の整数) 層積層し、各チタン酸化物層を波長550 nmでの屈折率が2.4以上とする積層体の製造方法であって、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも1つに波長550 nmでの屈折率が2.4未満の中間層を介設する工程を有する積層体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、チタン酸化物層を有する積層体およびその製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

ガラス等の透明基体上に、金属層を積層した積層体（以下、「含金属積層体」という）は、熱線の放射を抑制して冷暖房の負荷を軽減する等の目的のため、建築物や自動車等の窓ガラスなどに広く利用されている。また、含金属積層体は、プラズマディスプレイ等の各種装置から放射される電磁波の漏洩を抑制するシールド材としても利用されている。

##### 【0003】

含金属積層体が窓ガラス等に適用される場合、熱線の放射を少なくするとともに、高い可視光透過率が要求され、同時に、低い可視光反射率と好ましい反射色調が要求される。

また、含金属積層体を電磁波シールド材として利用する場合、高い導電性とともに、可能な限り高い可視光透過率と低い可視光反射率、さらに好ましい反射色調が要求される。

含金属積層体において、低い可視光反射率と好ましい反射色調を得るために、可視光領域において、低反射率を示す波長帯域が広いことが要求される。

##### 【0004】

また、低放射性と導電性を有するとともに、高い可視光透過率を得るために、誘電体層と金属層を交互に積層した膜構成の積層体が好適であることが、公知である。

低い熱線放射率、すなわち高い導電性だけならば、金属層を厚くすることにより得ることができる。しかし、可視光透過率の減少、可視光反射率の増加を招く。また、可視光領域において低反射率が得られる波長帯域が狭くなるため、好ましい反射色調を損なうことになる。

#### 【0005】

誘電体層として、チタン酸化物等の屈折率の高い材料を用いた場合、チタン酸化物より屈折率の低い材料を用いた場合に比べて、金属層を厚くすることにより生じる、上記の反射色調を損なうという好ましくない現象を改善できることが、一般に知られている。

さらに、積層数を増加させた場合も同様に、金属層を厚くすることにより生じる、上記の好ましくない現象を改善できることが、一般に知られている。

実際に誘電体層としてチタン酸化物層を用いて積層体を構成すると、チタン酸化物より屈折率の低い材料を用いた場合に比べて可視光領域において低反射率が得られる波長幅を拡げることができ、より好ましい反射色調を得ることができる。しかしながら、可視光透過率が減少し、さらに積層数の増加とともに、可視光透過率の減少率が大きくなるという問題があった。

また、誘電体層として、チタン酸化物層を用いて構成した積層体は、耐擦傷性が低いという問題があった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、チタン酸化物を用いた積層体について、可視領域における透過率を改善することを目的とする。

また、本発明は、チタン酸化物を用いた積層体について、耐擦傷性を改善することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とが、この順に交互に  $2n + 1$  ( $n$  は正の整数) 層積層され、各チタン酸化物層は波長 550 nm での屈折率が 2.4 以上である積層体であって、チタン酸化物層と金属

層との層間の少なくとも1つに波長550nmでの屈折率が2.4未満の中間層が介設されている積層体を提供する。

また、本発明は、基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とを、この順に交互に $2n+1$ (nは正の整数)層積層し、各チタン酸化物層を波長550nmでの屈折率が2.4以上とする積層体の製造方法であって、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも1つに波長550nmでの屈折率が2.4未満の中間層を介設する工程を有する積層体の製造方法を提供する。

#### 【0008】

チタン酸化物層と金属層を交互に積層する構成において、積層数を増やすと、可視光領域において低反射率が得られる波長幅が拡大する。しかしながら、積層数の増加に伴い、光学干渉効果から期待される以上に、透過率が低下する傾向が顕著になることが確認された。本発明者らは、この現象を銳意研究した結果、透過率の減少が、チタン酸化物層と金属層との界面において、生じていることを見出した。この現象は、金属層の内部、特にチタン酸化物層との界面近傍において、光照射により励起される表面プラズモンによる光吸收であると推定され、チタン酸化物より屈折率が低い層を中間層として介設することで、表面プラズモンの生成を抑制し、透過率の減少を低減できると考えられる。

#### 【0009】

本発明の積層体において、基体側の第1層のチタン酸化物層上に、金属層およびチタン酸化物層は、交互に一対で積層される。金属層とチタン酸化物層は、1対のみが積層されていてもよいし、複数対が積層されていてもよい。例えば、本発明の積層体は、第1層の上に、金属層と、チタン酸化物層とが、それぞれ1層のみ積層された層構成を有するものでもよいし、第1層の上に、金属層とチタン酸化物層の順で交互に複数層が積層された層構成を有するものでもよい。

#### 【0010】

本発明の積層体において、基体は、特に制限されず、例えば、1) ソーダライムガラス、網入りガラス、フロストガラス等からなる窓用ガラス、2) 自動車等の車両用窓ガラス、3) PET等のプラスチックフィルム、4) アクリル樹脂等からなるプラスチック板、5) ディスプレイ用に用いられるガラス、プラスチッ

クフィルムおよびプラスチック板などが挙げられる。特に、透明基体が好ましい。

#### 【0011】

本発明の積層体における各チタン酸化物層は、波長550nmでの屈折率が2.4以上の層であり、チタンの酸化物（チタニア）のみからなるものでもよいし、チタン以外の他の元素成分を少量含んでいてもよい。他の元素成分としては、例えば、Nb、Cr、Zr等が挙げられる。

#### 【0012】

基体側の第1層、および基体から最も遠い位置にあるチタン酸化物層の厚さ（幾何学的膜厚、以下も同様）は、20～60nmが好ましく、特に、25～45nmが好ましい。第1層、および基体から最も遠い位置にあるチタン酸化物層以外のチタン酸化物層の厚さは、40～120nmが好ましく、特に、50～90nmが好ましい。また、可視光反射率を低減し、また低反射率が得られる波長帯域を拡げる観点から、第1層、および基体から最も遠い位置にあるチタン酸化物層は、他のチタン酸化物層の1／2程度の厚さであることが好ましい。

#### 【0013】

本発明の積層体において、複数あるチタン酸化物層は、互いに同じ組成を有するものでもよいし、異なる組成を有するものでもよい。

#### 【0014】

本発明の積層体において、金属層は、銀、銅および金から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する層であることが好ましい。銀、銅、金またはこれらを主成分とする合金でもよい。銀、銅または金を主成分とする合金の具体例として、1) Pdを5.0原子%以下、好ましくは0.1～3原子%の範囲で含む銀-Pd合金、あるいは2) 銀-金合金などが挙げられる。

本発明の積層体が複数の金属層を有する場合、各金属層は、同じ組成からなる層であってもよいし、異なる組成からなる層であってもよい。

#### 【0015】

金属層の厚さは、8～30nmが好ましい。可視光反射率を低減し、および低反射率が得られる波長帯域を拡げる観点から、基体に最も近い金属層および基体

から最も遠い金属層の厚さは、それ以外の金属層の厚さの0.5~1.0倍であることが好ましい。

また、本発明の積層体が金属層を複数層有する場合には、その厚さの合計は、120nm以下であることが好ましい。

金属層の層数は、得られる積層体の抵抗値の目標を2.5Ω/□とした場合、2層であることが好ましく、抵抗値の目標が1.5Ω/□である場合は3層であることが好ましく、抵抗値の目標が0.5Ω/□である場合は4層であることが、可視光反射率を低減し、低反射率が得られる波長帯域を拡げる観点から好ましい。

#### 【0016】

本発明の積層体において、中間層は、複数層介設されていてもよく、金属層を挟んで該金属層の上下に配設されていてもよい。特に、全ての金属層が、2つの中間層で挟持された構成が、最も高い可視光透過率を有することから、好ましい。

#### 【0017】

さらに、本発明の積層体において、金属層の上部に中間層が介設された構成は、耐擦傷性に優れる点で、好ましい。複数層の金属層を有する積層体において、基体から最も遠い金属層の上部に中間層を介設した場合、基体に最も近い金属層の上部に中間層を積層した場合に比べ、耐擦傷性を向上する効果が大きく、好ましい。また、耐擦傷性の観点からは、窒化ケイ素（特にSiN<sub>x</sub>、x=1.30~1.36）からなる中間層が好ましい。

#### 【0018】

中間層は、波長550nmでの屈折率が2.4未満のものであれば、いずれの素材からなるものでもよい。特に、屈折率が1.6~2.39の素材からなるものが好ましい。中間層としては、酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物およびホウ化物から選ばれる少なくとも1種からなる層が好ましい。中間層を構成する素材の具体例として、窒化ケイ素（屈折率：2.0）、酸化ニオブ（屈折率：2.35）、酸化亜鉛（屈折率：2.0）、酸化スズ（屈折率：2.0）等が挙げられる。

## 【0019】

本発明の積層体において、中間層は、光学干渉作用によって可視光透過率の向上を図るものではなく、その厚さは、光学干渉作用を生じる厚さより小でも効果がある。中間層は、金属層とチタン酸化物層の界面に生じる表面プラズモンの生成を抑制することにより、表面プラズモンによる光吸収によって生じる積層体内での可視光の損失を抑制するものである。また、同時に、可視光反射率を低くする観点、および低反射率が得られる波長帯域を拡げる観点から、中間層の厚さの上限（幾何学的膜厚）は、30nm、特に10nm、さらには5nmが好ましい。耐擦傷性の観点からは、中間層の厚さの上限は20nm、特に15nmが好ましい。中間層の厚さの下限は0.1nm、特に0.5nmが好ましい。

中間層を複数層有する場合、その厚さの合計は、通常、40nm以下が好ましい。

## 【0020】

中間層の層数に対する可視光透過率の向上効果は、ほぼ加算則が成立する。例えば、中間層を1層有する積層体で可視光透過率がa%向上する場合、同一組成の中間層をn層有する場合には、 $a \times n$ （%）の可視光透過率の向上を得ることができる。

## 【0021】

本発明の積層体は、高い導電性を有することから、電磁波遮蔽性能を有する。また、近赤外領域において高い反射率を有することから、近赤外遮蔽性能をも有する。例えば、波長900nmでの透過率は15%以下が好ましい。

## 【0022】

本発明の積層体は、シート抵抗値が0.5~3.5Ω/□、可視光透過率が40%以上、かつ可視光反射率が10%以下であることが好ましい。

## 【0023】

本発明の積層体をプラズマディスプレイ等の電磁波発生源から放射される電磁波の漏洩を抑制する目的で使用することも好ましい。

また、本発明の積層体を低反射性能を重視する用途に用いるときは、さらに低反射性能を有する樹脂フィルムを積層することが好ましく、可視光反射率を3%

以下とすることができます。

また、本発明の積層体を近赤外遮蔽性能を重視する用途に用いるときは、さらに近赤外遮蔽性能を有する樹脂フィルムを積層することが好ましく、波長900nmでの透過率を5%以下とすることができます。

樹脂フィルムは、1) 本発明の積層体の多層膜の上に、および／または2) 本発明の積層体が形成されている基体面とは反対側の基体面に貼り合わせる。

#### 【0024】

低反射性能を有する樹脂フィルムとしては、ウレタン、PET等からなる樹脂フィルムに反射防止層を形成したものが挙げられる。該樹脂フィルムは、低反射性能を有するとともに、飛散防止性能も備えている。反射防止層としては、1) 非結晶性の含フッ素重合体（例えば、旭ガラス社製のサイトトップ）からなる低屈折率層、2)  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  等からなる低屈折率層、3) 低屈折率層と高屈折率層とを交互に重ねた多層膜、4) ポーラスシリカ膜などが挙げられる。

#### 【0025】

近赤外遮蔽性能を有する樹脂フィルムとしては、ウレタン、PET等からなる樹脂フィルム内に近赤外吸収剤を混入させたものが挙げられる。また、貼り合わせ時に用いる接着層に近赤外吸収剤を混入させてもよい。

#### 【0026】

本発明の積層体の製造において、チタン酸化物層の形成は例えば、チタン酸化物の還元性のターゲットを用いて直流スパッタリング法により形成する方法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、蒸着法、CVD法等にしたがって形成することができる。これらの中でも、チタン酸化物の還元性のターゲットを用いて直流スパッタリング法により形成する方法は、チタン酸化物層を金属層上に形成する際の金属層の酸化を防止でき、高速かつ大面積に均一に形成できる点で、有利である。金属層の酸化を防止できる結果、得られる積層体の可視光透過率は向上し、放射率は低減する。

#### 【0027】

チタン酸化物の還元性のターゲットは、チタン酸化物の化学量論組成に対し酸素が欠乏しているターゲットである。具体的には、 $\text{TiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ) の式

で表される組成を有するものを用いるのが、好ましい。チタン酸化物の還元性のターゲットは、例えば、国際公開WO97/08359号公報に記載された、チタニア粉末またはチタニア粉末とチタン粉末の混合物を原材料とし、高圧圧縮法、焼結法もしくは溶射法により製造することができる。

#### 【0028】

還元性ターゲットを用いる場合には、スパッタガスとして、0.1～10体積%（特に0.1～5体積%）の酸化性ガスを含む不活性ガスを用いるのが好ましい。この範囲の濃度の酸化性ガスを含む不活性ガスをスパッタガスとして用いることにより、チタン酸化物層を形成する際の金属層の酸化の抑制に有効であり、低い放射率と高い導電性を有する積層体を製造できる点で、有効である。酸化性ガスとしては、酸素ガスが一般的に用いることができるが、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、オゾン等を用いることもできる。

#### 【0029】

また、金属層の形成は、スパッタリング法、CVD法、蒸着法等の各種の方法にしたがって行うことができる。特に、成膜速度が速く、かつ大面積に均一な厚さおよび質の層を形成することができる点から、直流スパッタリング法によって形成するのが、好ましい。

#### 【0030】

本発明の積層体の製造において、中間層の形成は、形成する層の組成に応じて適宜選択した方法にしたがって行うことができる。例えば、スパッタリング法、CVD法、蒸着法等の方法によって行うことができる。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明についてより具体的に説明する。また、以下の実施例および比較例において、可視光透過率および放射率の測定、ならびに耐擦傷性の評価は、下記の方法にしたがって行った。

#### 【0032】

##### 可視光透過率および可視光反射率の測定

波長340～780nmにおける分光透過率および分光反射率を測定し、JIS

S R 3 1 0 6に準拠して、J I S Z 8 7 2 0に規定されるC I E標準の光D<sub>65</sub>に対する、C I E明順応の比視感度による可視光透過率および可視光反射率を求めた。

## 【0033】

## 放射率の測定

J I S R 3 1 0 6に準拠して、予め半球放射率が求められている標準サンプルについてDevices & Services社製のSCALING DIGITAL VOLTMETER（通称エミソミタ）を用いてエミソミタ値を測定し、半球放射率とエミソミタ値との間の補正係数を予め求めた。

実施例および比較例で得られた試料についてエミソミタ値を測定し、このエミソミタ値に前記補正係数を掛けることにより、半球放射率を求めた。

## 【0034】

## 耐擦傷性の評価

J I S K 5 4 0 0に準拠して、荷重1 k gで鉛筆引っかき値を測定し、耐擦傷性の指標とした。

## 【0035】

## (実施例1)

T i O<sub>x</sub> ( $x=1.94$ ) からなるターゲット（面積：432 mm×127 mm）を用い、投入電力を4 k wとし、2体積%の酸素を含むアルゴンガスをスパッタガスとして、ソーダライムガラスの表面上に、厚さ33 nmのチタニア層（屈折率：2.45）を形成した。

このチタニア層上に、1原子%のパラジウムを含む銀からなるターゲット（面積：432 mm×127 mm）を用い、アルゴンガスをスパッタガスとして、0.3 k wの電力を投入して、P dを1原子%含む銀からなる金属層（以下、単に「Ag-1 at % P d層」という）（厚さ14 nm）を形成した。

## 【0036】

さらに、Ag-1 at % P d層の上に、S i（面積：432 mm×127 mm）をターゲットとし、30体積%の窒素を含むアルゴンガスをスパッタガスとして、投入電力を1 kWとし、窒化ケイ素（S i N<sub>x</sub>）からなる中間層（以下、「S i

$N_x$  中間層」という) (屈折率: 1.95、厚さ 0.5 nm) を形成した。次に、この中間層の上に、前記と同様にして、厚さ 33 nm のチタニア層を形成して、積層体 A-1 を得た。

#### 【0037】

得られた積層体 A-1 は、図 1 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層  $2_1$ 、Ag-1 at % Pd 層  $3_1$ 、 $SiN_x$  中間層  $4_{12}$  およびチタニア層  $5_1$  が積層された構成を有するものである。

この積層体 A-1 の可視光透過率は 83.2%、可視光反射率は 4.8%、シート抵抗値は 5.0 Ω/□、および放射率は 0.06 であった。

#### 【0038】

##### (比較例 1)

$SiN_x$  中間層  $4_{12}$  を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして、図 2 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、厚さ 33 nm のチタニア層  $2_1$ 、厚さ 14 nm の Ag-1 at % Pd 層  $3_1$ 、および厚さ 33 nm のチタニア層  $5_1$  を有する構成の積層体 B-1 を得た。

得られた積層体 B-1 の可視光透過率は 81.4%、可視光反射率は 5.0%、シート抵抗値は 5.0 Ω/□、および放射率は 0.06 であった。

#### 【0039】

##### (実施例 2~17、比較例 2~5)

表 1 および 2 に示すとおり、 $SiN_x$  中間層の厚さを 0.5~5 nm の範囲で変え、また、中間層を形成する位置を変えて、実施例 1 と同様にして、積層体 A-2~A-17、および積層体 B-2~B-5 を製造した。

積層体 A-2~A-5 (実施例 2~5) は、図 1 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層  $2_1$ 、Ag-1 at % Pd 層  $3_1$ 、 $SiN_x$  中間層  $4_1$  およびチタニア層  $5_1$  が積層された構成を有するものである。

#### 【0040】

積層体 A-6~A-12 (実施例 6~12) は、図 3 に示すとおり、ソーダライムガラス 1 上に、順次、チタニア層  $2_1$ 、 $SiN_x$  中間層  $4_{11}$ 、Ag-1 at % Pd 層  $3_1$ 、およびチタニア層  $5_1$  が積層された構成を有するものである。

積層体A-13～A-17（実施例13～17）は、図4に示すとおり、ソーダライムガラス1上に、順次、チタニア層 $2_1$ 、 $\text{SiN}_x$ 中間層 $4_{11}$ 、 $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層 $3_1$ 、 $\text{SiN}_x$ 中間層 $4_{12}$ およびチタニア層 $5_1$ が積層された構成を有するものである。

## 【0041】

積層体B-2およびB-3（比較例2および3）は、図5に示すとおり、ソーダライムガラス1上に、順次、チタニア層 $2_1$ 、 $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層 $3_1$ 、チタニア層 $5_1$ 、および $\text{SiN}_x$ からなるトップコート層6が積層された構成を有するものである。

積層体B-4およびB-5（比較例4および5）は、図6に示すとおり、ソーダライムガラス1上に、順次、 $\text{SiN}_x$ からなるボトムコート層7、チタニア層 $2_1$ 、 $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層 $3_1$ 、およびチタニア層 $5_1$ が積層された構成を有するものである。

## 【0042】

得られた積層体A-2～A-17、および積層体B-2～B-5について、それぞれ可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率の測定を行った。結果を表1および2に示す。

【0043】

【表1】

(層の厚さの単位: nm)

表 1

	実施例										
	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7. トップコート(SiN <sub>x</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
5. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	0.5	1	2	3	5	-	-	-	-	-
4. Ag-1 at% Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	1	1.5	2
2. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
1. ポトムコート(SiN <sub>x</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
可視光透過率 (%)	81.4	83.2	83	83.3	83.4	83.3	83.3	83.3	83.2	83.3	83.2
可視光反射率 (%)	5.0	4.8	4.7	4.8	4.9	4.7	4.7	4.8	4.8	4.7	4.7
シート抵抗値 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
放射率 (%)	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05

[0044]

【表2】

(層の厚さの単位: nm)

表 2

	実	施	例	比	較	例
1.	11	12	13	14	15	16
2.	17	2	3	4	5	5
3.	7. トップコート(SiN <sub>x</sub> )	-	-	-	-	-
4.	6. チタニア層	33	33	33	33	33
5.	5. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	0.5	1	2	3
6.	4. Ag-1 at%Pd層	14	14	14	14	14
7.	3. SiN <sub>x</sub> 中間層	3	5	0.5	1	2
8.	2. チタニア層	33	33	33	33	33
9.	1. ポトムコート(SiN <sub>x</sub> )	-	-	-	-	-
10.	可視光透過率 (%)	83.4	83.3	84.5	84.6	84.4
11.	可視光反射率 (%)	4.6	4.6	4.6	4.7	4.6
12.	シート抵抗値 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0
13.	放射率 (%)	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05

## 【0045】

また、積層体A-1～A-17におけるSiNx中間層の厚さと可視光透過率の関係を図7に示す。図7において、Ag-1at%Pd層3<sub>1</sub>の上にSiNx中間層4<sub>12</sub>を有する積層体A-1～A-5については●、Ag-1at%Pd層3<sub>1</sub>の下にSiNx中間層4<sub>11</sub>を有する積層体A-6～A-12については■、ならびにAg-1at%Pd層3<sub>1</sub>の上下にSiNx中間層4<sub>11</sub>および4<sub>12</sub>を有する積層体A-13～A-17については▲で示す。

## 【0046】

さらに、積層体A-1およびA-2の可視分光特性を、積層体B-1の可視分光特性とともに、図8に示す。

さらにまた、積層体A-6およびA-8の可視分光特性を、積層体B-1の可視分光特性とともに、図9に示す。

また、積層体A-13、A-14およびA-15の可視分光特性を、積層体B-1の可視分光特性とともに、図10に示す。

## 【0047】

表1および図7に示す結果から明らかなように、Ag-1at%Pd層の上下にSiNx中間層を有する構成の積層体が、Ag-1at%Pd層の上または下のみに中間層を有する構成の積層体よりも、高い可視光透過率を示し、比較例1に示す中間層を有しない構成の積層体B-1に比べて2.5%程度高い可視光透過率を得ることができる。SiNx中間層の膜厚は0.5nmで効果があり、その効果は膜厚に依存しないことがわかる。しかし、1層目のチタニア層を成膜する前のSiNxのボトムコート、および最上層のSiNxのトップコートは、透過率を向上させる効果が殆どないことがわかる。

## 【0048】

(実施例18～21)

表3に示すとおり、SiNx中間層の厚さまたは位置を変えた以外は、実施例1と同様にして、積層体A-18～A-21を製造した。

得られた積層体A-18～21について、耐擦傷性の指標として、鉛筆引っかき値を測定し、また、実施例1、2、4、5、8、9および10、ならびに比較

例1で得られた積層体A-1、2、4、5、8、9および10、ならびにB-1も同様に測定した。結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

表 3 (層の厚さの単位: nm)

	実施例										比較例
	1	2	4	5	18	19	8	9	10	20	
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. SiN <sub>x</sub> 中間層	0.5	1	3	5	8	10	-	-	-	-	-
3. Ag-1 at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	-	-	-	-	-	1	3	5	8	10
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
鉛筆引っかき値	3H	4H	6H	6H	7H	7H	H	H	H	H	B
積層体	A-1	A-2	A-4	A-5	A-18	A-19	A-8	A-9	A-10	A-20	A-21
											B-1

## 【0050】

表3に示す結果から、Ag-1at%Pd層の上に、0.5nm以上の厚さのSiNx中間層を形成した層構成の積層体において、耐擦傷性の指標である鉛筆引っかき値が向上することがわかる。また、Ag-1at%Pd層の下に、1nm以上の厚さのSiNx中間層を形成した層構成の積層体においても、耐擦傷性の指標である鉛筆引っかき値が向上することがわかる。さらに、Ag-1at%Pd層の上に中間層を形成した層構成の積層体の方が、鉛筆引っかき値を向上させる効果が大きく、中間層の厚さを増すことにより鉛筆引っかき値がさらに向上することがわかる。

## 【0051】

## (実施例22)

実施例1と同様にして、ソーダライムガラス1上に、順次、厚さ33nmのチタニア層2<sub>1</sub>、厚さ1nmのSiNx中間層4<sub>11</sub>、厚さ14nmのAg-1at%Pd層3<sub>1</sub>、および厚さ66nmのチタニア層5<sub>1</sub>を積層した後、さらに、厚さ14nmのAg-1at%Pd層3<sub>2</sub>、および厚さ33nmのチタニア層5<sub>2</sub>を積層して、図11に示す構成の積層体A-22を製造した。

得られた積層体A-22の可視光透過率は69.4%、可視光反射率は6.2%、シート抵抗値は2.5Ω/□、および放射率は0.03であった。

## 【0052】

## (比較例6)

中間層4<sub>11</sub>を形成しない以外は、実施例22と同様にして、図12に示す構成の積層体B-6を製造した。

得られた積層体B-6の可視光透過率は68.0%、可視光反射率は6.2%、シート抵抗値は2.5Ω/□、および放射率は0.04であった。

## 【0053】

## (実施例23～40)

表4に示すとおり、SiNx中間層の厚さまたは位置を変えて、実施例22と同様にして、積層体A-23～A-40を製造した。

## 【0054】

積層体A-23(実施例23)は図11に、積層体A-24およびA-25(実施例24および25)は図13に、積層体A-26およびA-27は図14に、積層体A-28およびA-29は図15に、積層体A-30およびA-31は図16に、積層体A-32およびA-33は図17に、積層体A-34およびA-35は図18に、積層体A-36およびA-37は図19に、積層体A-38～A-40は図20に、それぞれ示す構成を有するものである。

#### 【0055】

積層体A-23～A-40について、それぞれ可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率の測定を行った。積層体B-6の結果とともに、表4に示す。

表4(その1)

【0056】

【表4】

(層の厚さの単位: nm)

	比較例	実施例						31
		6	22	23	24	25	26	
11. ツップコート(SiN <sub>x</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-
10. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33
9. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	-	-	-	-	1	5	-
8. Ag-1 at %Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14
7. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	-	-	-	1	5	-	1
6. チタニア層	66	66	66	66	66	66	66	66
5. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	-	-	1	5	-	-	-
4. Ag-1 at %Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	1	5	-	-	-	-	1
2. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33
1. ボトムコート(SiN <sub>x</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-
可視光透過率 (%)	68	69.4	69.3	69.6	70.2	70.1	70.3	70.4
可視光反射率 (%)	6.2	6.2	6.1	6.1	6.2	6.2	6.3	6.2
シート抵抗値 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
放射率	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

【0057】

【表5】

表4(その2) (層の厚さの単位: nm)

	実施例					
	32	33	34	35	36	37
11. トップコート(SiNx)	-	-	-	-	-	-
10. チタニア層	33	33	33	33	33	33
9. SiNx層	1	5	-	1	5	1
8. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14
7. SiNx層	-	-	-	1	5	1
6. チタニア層	66	66	66	66	66	66
5. SiNx層	1	5	1	5	-	1
4. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14
3. SiNx層	-	-	1	5	-	1
2. チタニア層	33	33	33	33	33	33
1. ポトムコート(SiNx)	-	-	-	-	-	-
可視光透過率 (%)	71.2	71.4	71.0	71.3	71.5	72.5
可視光反射率 (%)	6.2	6.2	6.1	6.3	6.3	6.3
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
放射率	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

## 【0058】

また、積層体A-38、A-39およびA-40の可視分光特性を、積層体B-6の可視分光特性とともに、図21に示す。

## 【0059】

これらより、2つのAg-1at%Pd層のそれぞれの上下にSiNx中間層を介設した積層体が、最も高い可視光透過率を得ることができ、比較例6に示すSiNx中間層を介設しない積層体に比べて、5%程度高い可視光透過率を得ることができた。SiNx中間層の膜厚は1nmで効果があり、その効果は膜厚に依存しないことがわかる。

## 【0060】

さらに、 $2.5\Omega/\square$ のシート抵抗値を有し、かつ74%以上の可視光透過率を有する積層体を得るために、Ag-1at%Pd層の上下にSiNx中間層を介設しながら、 $(2n+1)$ 層が5層の積層体とすることが好ましいことがわかる。

## 【0061】

また、積層体A-38について、波長900nmの光の透過率、および周波数30MHzの電磁波遮蔽率を測定したところ、それぞれ14.5%、15dBであった。この結果から、積層体A-38は、良好な近赤外遮蔽性能および電磁波遮蔽性能を有することがわかる。

## 【0062】

## (実施例41)

ポリウレタン系軟質樹脂フィルム（厚さ：200μm）の片面に非結晶性の含フッ素重合体（旭ガラス社製、サイトップ）からなる低屈折率の反射防止層を形成し、もう一方の片面にアクリル系粘着層を形成した、低反射性能を有する樹脂フィルム（以下、「低反射性樹脂フィルム」）を用意した。次に、図22に示すように、実施例38で得られた積層体A-38のチタニア層5<sub>2</sub>の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ、低反射性樹脂フィルム8を貼合わせて、積層体A-41を製造した。

得られた積層体A-41について、実施例38と同様に、可視光透過率、可視

光反射率、波長900nmの光の透過率、シート抵抗値および周波数30MHzの電磁波遮蔽率を測定した。結果を表5に示す。

## 【0063】

## (実施例42)

実施例41で用いた低反射性樹脂フィルムのアクリル系粘着層内に近赤外線吸収剤（三井化学社製、SIR159）を5重量%添加し、低反射性能と同時に近赤外遮蔽性能を付与した樹脂フィルム（以下、「低反射近赤外遮蔽樹脂フィルム」という）を用意した。次に、図22に示すように、実施例38で得られた積層体A-38のチタニア層<sub>52</sub>の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ、低反射近赤外遮蔽樹脂フィルム8を貼合わせて、積層体A-42を製造した。得られた積層体A-42について、実施例38と同様に、可視光透過率、可視光反射率、波長900nmの光の透過率、シート抵抗値および周波数30MHzの電磁波遮蔽率を測定した。結果を表5に示す。

## 【0064】

表 5

実 施 例			
	38	41	42
可視光透過率 (%)	74.3	74.2	72.3
可視光反射率 (%)	6.3	1.1	1.1
波長900mmの光の透過率 (%)	14.5	9.5	4.6
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	2.5	2.5	2.5
周波数30MHz電磁波遮蔽率 (dB)	15	15	15

## 【0065】

表5に示す結果から、低反射性樹脂フィルムを貼合することにより、74%以上の可視光透過率を得ながら、可視光反射率を2%未満に抑えることができ、積

層体A-38より、さらに良好な低反射性能が得られることがわかる。また、低反射近赤外遮蔽樹脂フィルムを貼合することにより、可視光領域における良好な光学特性をほとんど損なわずに、波長900nmの光の透過率を5%以下の抑えることができ、積層体A-38より、さらに良好な近赤外遮蔽性能が得られることがわかる。

## 【0066】

また、積層体A-24、25、28、29、32および33と、積層体B-6について耐擦傷性の評価を行った結果を表6に示す。

## 【0067】

表6

実施例							
							比較例6
	24	25	28	29	32	33	
鉛筆引っかき値	2H	2H	4H	5H	5H	6H	B

## 【0068】

表6に示す結果から、複数層のAg-1at%Pd層を有する積層体において、最上層のAg-1at%Pd層の上部に中間層を介設した場合、下層のAg-1at%Pd層の上部に中間層を積層した場合に比べて、耐擦傷性を向上する効果が大きいことがわかる。

## 【0069】

## (実施例43)

図23に示す層構成を有し、各層が表7に示す構成の積層体A-43を製造した。

得られた積層体A-43の可視光透過率は64.4%、可視光反射率は6.6%、シート抵抗値は1.5Ω/□であった。

## 【0070】

## (比較例7)

中間層を介設しない以外は、実施例4.3と同様にして、図2.4に示す層構成を有し、各層が表7に示す構成の積層体B-7を製造した。

得られた積層体B-7の可視光透過率は59.6%、可視光反射率は6.5%、シート抵抗値は1.5Ω/□であった。

## 【0071】

## (実施例4.4、4.5)

実施例4.3と同様にして、図2.5(実施例4.4)および図2.6(実施例4.5)に示す層構成を有し、各層が表7に示す構成の積層体A-4.4および4.5を製造した。

得られた積層体A-4.4および4.5の可視光透過率、可視光反射率、およびシート抵抗値の測定結果を、実施例4.3の結果とともに表7に示す。

【0072】

表 7 (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例			比較例	
				7	
	43	44	45		
13. チタニア層	30	30	30	30	
12. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	-	1	-	
11. Ag-1 at% Pd層	16	16	16	16	
10. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	1	1	-	
9. チタニア層	55.5	55.5	55.5	55.5	
8. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	-	1	-	
7. Ag-1 at% Pd層	16	16	16	16	
6. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	1	1	-	
5. チタニア層	55.5	55.5	55.5	55.5	
4. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	-	1	-	
3. Ag-1 at% Pd層	16	16	16	16	
2. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	1	1	-	
1. チタニア層	30	30	30	30	
可視光透過率 (%)	64.4	64.2	68.5	59.6	
可視光反射率 (%)	6.6	6.6	6.7	6.5	
シート抵抗値 (Ω/□)	1.5	1.5	1.5	1.5	

【0073】

表7に示す結果から、1. 5 Ω/□のシート抵抗値を有するとともに、67%

以上の可視光透過率を有する積層体を得るために、A g - 1 a t % P d 層の上下に S i N<sub>x</sub> 中間層を介設しながら、(2 n + 1) 層が 7 層の積層体とすることが好ましいことがわかる。

## 【0074】

また、積層体 A - 4 5 について、波長 900 nm の光の透過率および周波数 30 MHz における電磁波遮蔽率を測定したところ、2.4% および 17 dB であり、良好な近赤外遮蔽性能および電磁波遮蔽性能を有することがわかった。

## 【0075】

## (実施例 4 6)

図 27 に示すように、実施例 4 5 で得られた積層体 A - 4 5 のチタニア層 5<sub>3</sub> の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ、低反射性樹脂フィルム 8 を貼合させて、積層体 A - 4 6 を製造した。

得られた積層体 A - 4 6 の可視光透過率は 68.6%、可視光反射率は 1.7% であった。

## 【0076】

## (実施例 4 7)

図 27 に示すように、実施例 4 5 で得られた積層体 A - 4 5 のチタニア層 5<sub>3</sub> の上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ、低反射近赤外遮蔽樹脂フィルム 8 を貼合させて、積層体 A - 4 7 を製造した。得られた積層体 A - 4 7 の可視光透過率は 67.0%、可視光反射率は 1.5%、および波長 900 nm の光の透過率は 0.01% であった。

## 【0077】

また、積層体 A - 4 6 および 4 7 について、シート抵抗値および周波数 30 MHz 電磁波遮蔽率を測定した。

実施例 4 6 および 4 7 の結果を、実施例 4 5 の結果とともに、表 8 にまとめて示す。

## 【0078】

表 8

	実 施 例		
	45	46	47
可視光透過率 (%)	68.5	68.6	67.0
可視光反射率 (%)	6.7	1.7	1.5
波長900mmの光の透過率 (%)	2.4	2.3	0.01
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	1.5	1.5	1.5
周波数30MHz電磁波遮蔽率 (dB)	17	17	17

## 【0079】

表8に示すとおり、低反射性樹脂フィルムを貼合することにより、67%以上の可視光透過率を得ながら可視光反射率を2%未満に抑えることができ、積層体A-45より、さらに良好な低反射性能が得られることがわかる。また、低反射近赤外遮蔽樹脂フィルムを貼合することにより、可視光領域における良好な光学特性をほとんど損なわずに、積層体A-45より、さらに良好な近赤外遮蔽性能が得られることがわかる。

## 【0080】

## (実施例48)

図28に示す層構成を有し、各層が表8に示す構成を有する積層体A-48を製造した。

得られた積層体A-48の可視光透過率は43.8%、可視光反射率は7.8%、シート抵抗値は0.5  $\Omega/\square$ であった。

## 【0081】

## (比較例9)

中間層を介設しない以外は、実施例48と同様にして、図29に示す層構成を

有し、各層が表9に示す構成を有する積層体B-9を製造した。

得られた積層体B-9の可視光透過率は、28.4%であった。

【0082】

(実施例49～54)

表9に示すとおり、 $\text{SiN}_x$ 中間層と $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層の厚さを変えて、実施例48と同様にして、ソーダライムガラス上に、チタニア層、 $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$ 層を4層、さらにチタニア層を4層、交互に有する構成の積層体A-49～A-54を製造した。

得られた積層体A-49～A-54の可視光透過率、可視光反射率およびシート抵抗値を測定した。結果を表9に示す。

【0083】

(比較例10、11)

中間層を介設しない以外は、実施例49および50と同様にして、表9に示す構成を有する積層体B-10およびB-11を製造した。

得られた積層体B-10およびB-11の可視光透過率、可視光反射率およびシート抵抗値を測定した。結果を表9に示す。

【0084】

【表6】

表 9 (層の厚さの単位: nm)

	48	49	50	51	52	53	54	9	10	11	比較例
17. チタニア層	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
16. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
15. Ag-1 at % Pd層	20	18	17	20	20	20	20	20	20	18	17
14. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
13. チタニア層	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
12. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
11. Ag-1 at % Pd層	26	23	19	26	26	26	26	26	26	23	19
10. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
9. チタニア層	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
8. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
7. Ag-1 at % Pd層	26	24	19	26	26	26	26	26	26	24	19
6. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
5. チタニア層	57	54	54	57	57	57	57	57	57	54	54
4. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
3. Ag-1 at % Pd層	20	17	17	20	20	20	20	20	20	17	17
2. SiN <sub>x</sub> 中間層	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-	-
1. チタニア層	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
可視光透過率 (%)	43.8	49.5	55.6	43.8	43.6	44.0	44	28.4	34	39.4	
可視光反射率 (%)	7.8	7.2	7	7.8	7.9	8.0	8.1	6.8	6.7	6.5	
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	0.5	0.7	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.9	

## 【0085】

表9に示すように、 $\text{SiN}_x$  中間層を、 $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$  層の上下に介設した構成の積層体が、より高い可視光透過率を示し、比較例9～11に示す中間層を有しない積層体に比べて15%程度高い透過率を得ることができた。また $\text{SiN}_x$  中間層の膜厚は1nmで効果があり、その効果は $\text{SiN}_x$  中間層の膜厚に依存しないことがわかる。

## 【0086】

実施例48、49および50、ならびに比較例9、10および11において、可視光透過率とシート抵抗値の関係を図30に、可視光反射率とシート抵抗値の関係を図31に示す。

図30および31に示す結果から、0.5～0.9Ω/□の低いシート抵抗値を有するとともに、40%以上の可視光透過率と10%以下の可視光反射率を有する積層体を得るためにには、実施例48～50のように、 $\text{Ag}-1\text{at\%Pd}$  層の上下に $\text{SiN}_x$  中間層を介設しながら、 $(2n+1)$ 層が9層の積層体となることが好ましいことがわかる。

## 【0087】

## (実施例55)

図32に示すように、実施例48で得られた積層体A-48のチタニア層 $5_4$ 上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ、低反射性樹脂フィルム8を貼合させて、積層体A-55を製造した。

得られた積層体A-55の可視光透過率は44.0%、可視光反射率は2.5%であった。

## 【0088】

## (実施例56、57)

実施例55と同様にして、実施例49または50で得られた積層体A-49または50のチタニア層 $5_4$ 上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ、低反射性樹脂フィルム8を貼合させて、積層体A-56および57を製造した。

## 【0089】

(比較例12～14)

実施例55と同様にして、比較例9～11で得られた積層体B-9～11のチタニア層 $5_4$ 上と、積層膜を積層した側とは反対側のソーダライムガラスの表面に、それぞれ、低反射性樹脂フィルムを貼合させて、積層体B-12～14を製造した。

【0090】

得られた積層体A-55～A-57、および積層体B-12～B-14の可視光透過率、可視光反射率およびシート抵抗値を測定した。結果を表10に示す。なお、シート抵抗値は、低反射性樹脂フィルムを貼合する前に測定した。

【0091】

【表7】

表 10

	実 施 例					比 較 例	
	55	56	57	12	13	14	
可視光透過率 (%)	44	49.5	55.6	28.4	34	39.4	
可視光反射率 (%)	2.5	2.2	2	1.8	1.7	1.5	
波長 900 mm の光の透過率 (%)	0.0	0.0	0.28	0.0	0.0	0.3	
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	0.5	0.7	0.9	0.5	0.7	0.9	
周波数 30 MHz 電磁波遮蔽率 (dB)	22	20	19	22	20	19	

## 【0092】

実施例55～57および比較例12～14において可視光透過率とシート抵抗値の関係を図33に、可視光反射率とシート抵抗値の関係を図34に示す。図33および図34に示す結果から、0.5～0.9Ω/□の低いシート抵抗値を有するとともに、40%以上の可視光透過率と3%以下の可視光反射率を有する積層体を得るために、実施例55～57のように、SiNx中間層を介設しながら、Ag-1at%Pd層とチタン酸化物層とを、交互にそれぞれ4層ずつ積層した後、チタニア層<sub>54</sub>上とソーダライムガラス基体上に、低反射性樹脂フィルムを貼合した層構成が有効であることがわかる。

## 【0093】

## (実施例58～62)

各チタニア層の形成を、Tiターゲット(面積：432mm×127mm)を用い、投入電力を4kWとし、50体積%の酸素ガスを含むアルゴンガスをスペッタガスとして用いて行い、SiNx中間層の厚さを1.0～3.0nmとした以外は、実施例13～17と同様にして、積層体A-58～A-62を製造した。

## 【0094】

## (比較例15)

チタニア層の形成を、Tiターゲット(面積：432mm×127mm)を用い、投入電力を4kWとし、50体積%の酸素ガスを含むアルゴンガスをスペッタガスとして用いて行った以外は、比較例1と同様にして、積層体B-15を製造した。

## 【0095】

## (比較例16)

Ag-1at%Pd層を形成した後、Tiターゲット(面積：432mm×127mm)を用い、投入電力を1kWとし、アルゴンガスをスペッタガスとして用いて、1.5nmのTi層を形成した以外は、比較例15と同様にして、積層体B-16を製造した。

## 【0096】

実施例58～62および比較例15～16で得られた積層体A-58～62および積層体B-15～16について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。実施例58～62の結果を表11に、ならびに比較例15および比較例16の結果を表12に示す。

## 【0097】

表 11 (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例				
	58	59	60	61	62
5. チタニア層	33	33	33	33	33
4. SiN <sub>x</sub> 中間層	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
3. Ag-1 at% Pd層	14	14	14	14	14
2. SiN <sub>x</sub> 中間層	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
1. 第1(TiO <sub>2</sub> )層	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	75.9	62.8	84.8	84.9	84.7
可視光反射率 (%)	6.3	7.2	4.8	4.7	4.8
シート抵抗値 (Ω/□)	57.9	53	5.1	5.1	5
放射率	0.85	0.62	0.06	0.06	0.06

【0098】

表12 (層の厚さの単位: nm)

		比較例15	比較例16
5. チタニア層	33	31.5	
4. Ti層	-	1.5	
3. Ag-1at%Pd層	14	14	
2. SiN <sub>x</sub> 中間層	-	—	
1. 第1(TiO <sub>2</sub> )層	33	33	
可視光透過率(%)	79.8	81.6	
可視光反射率(%)	5.6	5.1	
シート抵抗値(Ω/□)	520	4.9	
放射率	8.2	0.06	

【0099】

Tiターゲットを用い、通常の反応性スパッタリングでチタニア層を形成する場合、酸化性ガスを多く含んだスパッタガスを用いて成膜する必要がある。この場合、酸化性ガスと電子との衝突により酸素負イオンが多く形成されるが、その生成確率は、数十eVの運動エネルギーを持つ電子と衝突した場合、20から30%にも達する。このようにして多く生成された酸素負イオンは、負に印可されたターゲット付近の電界により、基板方向に加速される。加速された酸素負イオンは、基板付近で100から200eV程度の運動エネルギーを持ち、チタニア

層の下層のAg-1at%Pd層内に、平均で1.5nm程度の深さまで打ち込まれ、金属を酸化させる。この酸化により、シート抵抗値と放射率は増加し、導電性低放射性積層体が得にくくなる。

#### 【0100】

表12に示す結果から、比較例15で得られた積層体B-15は、チタニア層を形成する過程でAg-1at%Pd層の金属が酸化されたため、抵抗値と放射率が増加し、導電性と低放射性を得られなかった例である。

#### 【0101】

また、比較例16で得られた積層体B-16は、Ag-1at%Pd層の上にTi層を介してチタニア層を積層した構成のものである。チタニア層を形成する過程で、酸素負イオンが打ち込まれることにより生じる、チタニア層の下のAg-1at%Pd層の酸化を、Ti層を設けることにより、防止したものである。Ti層の厚さが1.5nm程度である場合、チタニア層の形成後は、Ti層はほぼ全て酸化され、チタニア層となる。したがって、最終的に得られた積層体B-16は、比較例1で得られた中間層がない積層体B-1とほぼ同じ層構成を有するものとなっている。

#### 【0102】

表11および12に示す結果から、Tiターゲットを用いた通常の反応性スパッタリング法で形成されたチタニア層を有する積層体においても、適当な厚さのSiNx中間層をAg-1at%Pd層とチタニア層の間に介設することにより、比較例16で得られた中間層がほぼ存在しない積層体B-16と比べて、3%程度高い可視光透過率を得ることができた。

#### 【0103】

##### (実施例63)

中間層の形成を下記のように変更した以外は、実施例1と同様にして、積層体A-63を得た。

すなわち、Ag-1at%Pd層の上に、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO)で5.7重量%含むZnOからなるターゲット(面積:432mm×127mm)を用い、アルゴンガスをスパッタガスとして、投入電力を1kWと

し、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を5.7重量%含むZnOからなる中間層（以下、単に「GZO中間層」という）（屈折率：2.0、厚さ0.5nm）を形成した。

## 【0104】

得られた積層体A-63は、図1に示すとおり、ソーダライムガラス1上に、順次、チタニア層 $2_1$ 、Ag-1at%Pd層 $3_1$ 、GZO中間層 $4_{12}$ およびチタニア層 $5_1$ が積層された構成を有するものであり、各層の厚さは表13に示すとおりである。

この積層体A-63の可視光透過率は83.1%、および放射率は0.06であった。

## 【0105】

（実施例64～80）

表13に示すとおり、GZO中間層の厚さまたは位置を変えて、実施例63と同様にして、積層体A-64～A-80を製造した。

積層体A-64（実施例64）～A-68（実施例68）は、積層体63と同様に、図1に示すとおり、ソーダライムガラス1上に、順次、チタニア層 $2_1$ 、Ag-1at%Pd層 $3_1$ 、GZO中間層 $4_{12}$ 、およびチタニア層 $5_1$ が積層された構成を有するものである。

## 【0106】

積層体A-69～A-72（実施例69～72）は、図3に示すとおり、ソーダライムガラス1上に、順次、チタニア層 $2_1$ 、GZO中間層 $4_{11}$ 、Ag-1at%Pd層 $3_1$ 、およびチタニア層 $5_1$ が積層された構成を有するものである。

## 【0107】

また、積層体A-73～A-80は、図4に示すとおり、ソーダライムガラス1上に、順次、チタニア層 $2_1$ 、GZO中間層 $4_{11}$ 、Ag-1at%Pd層 $3_1$ 、GZO中間層 $4_{12}$ 、およびチタニア層 $5_1$ が積層された構成を有するものである。

これらの積層体について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表13に示す。

表 13 (その1)

(層の厚さの単位: nm)

【0108】

【表8】

	実 施 例									
	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	0.5	1	1.5	2	2.5	3	—	—	—	—
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	—	—	—	—	—	—	0.5	1	1.5	2
1. チタニア層	33	31	31	30	33	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	83.1	83.0	83.2	83.3	83.2	83.2	83.2	83.1	83.1	83.2
可視光反射率 (%)	4.8	4.8	4.9	4.9	4.9	4.9	4.8	4.8	4.9	4.9
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0
放射率	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06

【0109】

【表9】

表 13 (その2) (層の厚さの単位: nm)

	実 施 例						比較例1
	73	74	75	76	77	78	
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4
3. Ag-1 at % Pd層	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4
1. チタニア層	33	31	30	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	84.7	84.7	84.8	84.7	84.8	84.9	85.0
可視光反射率 (%)	4.9	4.8	4.9	5.0	4.9	4.9	5.0
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.8
放射率	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05

## 【0110】

表13に示す結果から、GZO中間層を有する積層体においては、Ag-1at%Pd層の上下に中間層を配置したものが、最も高い可視光透過率を示し、比較例1に示す中間層を挿入しない場合に比べて3%程度高い可視光透過率を示すことができた。GZO中間層の膜厚は0.5nmで効果が見られ、その効果は、膜厚に依存しないことがわかる。

## 【0111】

## (実施例81~100)

表14に示すとおり、GZO中間層の厚さと位置を変えた以外は、実施例63と同様にして、積層体A-81~A-100を製造し、耐擦傷性の指標として鉛筆ひっかき値を測定した。比較例1の結果とともに、結果を表14に示す。

【0112】

【表10】

表 14 (その1) (層の厚さの単位: nm)

	実施例											
	64	66	68	81	82	83	84	85	86	87	88	89
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	1	2	3	4	5	6	8	10	12.5	15	17.5	20
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
鉛筆ひっかき値	H	H	H	H	H	H	4H	4H	5H	5H	6H	6H
積層体	A-64	A-66	A-68	A-81	A-82	A-83	A-84	A-85	A-86	A-87	A-88	A-89

【0113】

【表11】

(層の厚さの単位: nm)

表 14(その2)

	実施例											比較例		
	70	72	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	1
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO中間層	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Ag-La-t%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	-
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
始点ひっかき值	HB	B												
被覆体	A-70	A-72	A-80	A-91	A-92	A-93	A-94	A-95	A-96	A-97	A-98	A-99	A-100	B-1

## 【0114】

表14に示す結果から、Ag-1at%Pd層の上または下に、1nm以上の厚さのGZO中間層を形成した層構成の積層体において、耐擦傷性の指標である鉛筆引っかき値が向上することがわかる。また、Ag-1at%Pd層の上に中間層を形成した層構成の積層体の方が、鉛筆引っかき値を向上させる効果が大きく、中間層の厚さを増すことにより鉛筆引っかき値がさらに向上することがわかる。

## 【0115】

## (実施例101)

実施例63と同様にして、ソーダライムガラス上に、33nmのチタニア層、1nmのGZO中間層、14nmのAg-1at%Pd層、66nmのチタニア層の順に形成した後、さらに14nmのAg-1at%Pd層、33nmのチタニア層を順に成膜し、Ag-1at%Pd層を2層有する構成の積層体A-101を製造した。

## 【0116】

得られた積層体A-101の可視光透過率は69.3%、可視光反射率は6.2%、シート抵抗値は2.5Ω/□、および放射率は0.04であった。

## 【0117】

## (実施例102～121)

表15に示すとおり、GZO中間層の厚さを0.5～5nmの範囲で変え、また、中間層を形成する位置を変えて、実施例101と同様にして、積層体A-102～A-121を製造した。

得られた積層体A-101～A-121について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表15に示す。

【0118】

【表12】

表 15 (その1)

(層の厚さの単位: nm)

	実 施 例										
	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111
9. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
8. GZO中間層	-	-	-	-	-	1	3	-	-	-	1
7. Ag-1 at % Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
6. GZO中間層	-	-	-	1	3	-	-	1	3	-	-
5. チタニア層	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
4. GZO中間層	-	-	1	3	-	-	-	-	-	-	1
3. Ag-1 at % Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	1	3	-	-	-	-	-	1	3	-	-
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	69.3	69.4	69.7	70.0	69.4	69.6	69.5	69.5	71.0	71.3	72
可視光反射率 (%)	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.3	6.2	6.3	6.2	6.2	6.2
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
放射率	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03

【0119】

【表13】

表 15 (その2)

(層の厚さの単位: nm)

	実 施 例						比歴例				
	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	6
9. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
8. GZO中間層	3	-	-	1	3	0.5	1	2	3	5	-
7. Ag-1 at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
6. GZO中間層	-	-	-	1	3	0.5	1	2	3	5	-
5. チタニア層	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
4. GZO中間層	3	1	3	-	-	0.5	1	2	3	5	-
3. Ag-1 at%Pd層	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO中間層	-	1	3	-	-	0.5	1	2	3	5	-
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	72	71.2	71.4	71.2	71.9	74.8	74.9	75.3	75.1	75.3	68.0
可視光反射率 (%)	6.3	6.1	6.2	6.2	6.3	6.2	6.2	6.3	6.4	6.5	6.2
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4	2.5
放射率	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04

## 【0120】

表15に示す結果から、GZO中間層を有し、Ag-1at%Pd層を2層有する積層体において、1層目および2層目の両方のAg-1at%Pd層の上下にGZO中間層を配置した構成のものが、最も高い可視光透過率を示すことができ、比較例6に示す中間層を挿入しない場合に比べ7%程度高い可視光透過率を得ることができた。GZO中間層の膜厚は0.5nmで効果があり、膜厚に依存しないことがわかる。

## 【0121】

## (実施例122)

中間層を下記のNbO<sub>x</sub>からなる層に変更した以外は、実施例1と同様にして、積層体A-122を得た。

すなわち、NbO<sub>x</sub>(x=2.49)からなるターゲット(面積:432mm×127mm)を用い、10体積%の酸素を含むアルゴンガスをスペッタガスとして、投入電力を1kWとし、NbO<sub>x</sub>からなる中間層(屈折率:2.35、厚さ:0.5nm)を形成した。

## 【0122】

得られた積層体A-122は、ソーダライムガラス1上に、順次、チタニア層、NbO<sub>x</sub>からなる中間層(以下、「NbO<sub>x</sub>中間層」という)、Ag-1at%Pd層、およびチタニア層が積層された構成を有するものである。

この積層体A-122の可視光透過率は82.8%、可視光反射率は4.9%、シート抵抗値は5Ω/□、および放射率は0.06であった。

## 【0123】

## (実施例123~126)

表16に示すとおり、NbO<sub>x</sub>中間層の厚さを0.5~4nmの範囲で変えた以外は、実施例122と同様にして、積層体A-123~A-126を製造した。

得られた積層体A-123~A-126の可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表16に示す。

〔0124〕

【表14】

表 16 (層の厚さの単位: nm)

	実施例				比較例1	
	122	123	124	125	126	
5. チタニア層	33	33	33	33	33	33
4. NbO <sub>x</sub> 中間層	-	-	-	-	-	-
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14	14
2. NbO <sub>x</sub> 中間層	0.5	1	2	3	4	-
1. チタニア層	33	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	82.8	82.7	83.2	82.9	82.9	81.4
可視光反射率 (%)	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0
シート抵抗値 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
放射率	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06

## 【0125】

表16に示す結果から、Ag-1 at%Pd層の下に、NbO<sub>x</sub>中間層を有する積層体は、中間層を有しない比較例1に比べて1.5%程度高い可視光透過率を得ることができた。また、NbO<sub>x</sub>中間層の膜厚は0.5オングストロームで効果が見られ、その効果は膜厚に依存しないことがわかる。

## 【0126】

## (実施例127)

中間層を下記のインジウムを含むSnO<sub>2</sub>からなる層に変更した以外は、実施例1と同様にして、積層体A-127を得た。

## 【0127】

インジウムを10重量%含むSnO<sub>2</sub>からなるターゲット（面積：432mm×127mm）を用い、アルゴンガスをスペッタガスとして、投入電力を1kWとし、インジウムを10重量%含むSnO<sub>2</sub>からなる中間層（以下、「ITO中間層」という）（屈折率：2.0、厚さ1nm）を形成した。

## 【0128】

得られた積層体A-127の可視光透過率は82.8%、可視光反射率は4.9%、シート抵抗値は5.0Ω/□、および放射率は0.06であった。

## 【0129】

## (実施例128～131)

表17に示すとおり、ITO中間層の厚さを1～4nmの範囲で変えた以外は、実施例127と同様にして、積層体A-128～A-131を製造した。

積層体A-128～A-131について、可視光透過率、可視光反射率、シート抵抗値および放射率を測定した。結果を表17に示す。

表 17 (層の厚さの単位: nm)

【0130】

【表15】

	実 施 例				比較例1
	127	128	129	130	
5. チタニア層	33	33	33	33	33
4. ITO中間層	-	-	-	-	-
3. Ag-1at%Pd層	14	14	14	14	14
2. ITO中間層	1	1.5	2	3	-
1. 第1(TiO <sub>2</sub> )層	33	33	33	33	33
可視光透過率 (%)	82.8	82.9	83.1	83	83.1
可視光反射率 (%)	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0
シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0
放射率	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06

## 【0131】

表17に示す結果から、Ag-1at%Pd層の下にITO中間層を有する積層体においては、比較例1に示す中間層を介設しない積層体に比べて1.5%程度高い可視光透過率を得ることができた。ITO中間層の膜厚は1nmで効果が見られ、その効果は膜厚に依存しないことがわかる。

## 【0132】

## 【発明の効果】

本発明は、チタン酸化物を用いた積層体の可視領域における透過率を改善する

また、本発明によれば、耐擦傷性が改善された積層体が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1～5、18～19、63～68および81～89で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図2】 比較例1で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図3】 実施例6～12、20～21、69～72、90～100、122～126、および127～131で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図4】 実施例13～17および73～80で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図5】 比較例2～3で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図6】 比較例4～5で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図7】 実施例1～17で製造した積層体の中間層の厚さと可視光透過率の関係を示す図である。

【図8】 実施例1～2および比較例1で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

【図9】 実施例6、8および比較例1で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

【図10】 実施例13～15、および比較例1で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

【図11】 本発明の実施例22～23、101～102で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図12】 比較例6で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図13】 実施例24～25、および103～104で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図14】 実施例26～27および105～106で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図15】 実施例28～29および107～108で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図16】 実施例30～31および109～110で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図17】 実施例32～33および111～112で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図18】 実施例34～35および113～114で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図19】 実施例36～37および115～116で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図20】 実施例38～40および117～121で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図21】 実施例38～40および比較例6で製造した積層体の可視分光特性を示す図である。

【図22】 実施例41～42で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図23】 実施例43で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図24】 比較例7で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図25】 実施例44で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図26】 実施例45で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図27】 実施例46～47で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図28】 実施例48～54で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図29】 比較例9で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図30】 実施例48～50および比較例9～11で製造した積層体の可視光透過率とシート抵抗値の関係を示す図である。

【図31】 実施例48～50および比較例9～11で製造した積層体の可視光反射率とシート抵抗値の関係を示す図である。

【図32】 実施例55～57で製造した積層体の層構成を示す模式断面図である。

【図33】 実施例55～57および比較例12～14で製造した積層体における可視光透過率とシート抵抗値の関係を示す図である。

【図34】 実施例55～57および比較例12～14で製造した積層体における可視光反射率とシート抵抗値の関係を示す図である。

#### 【符号の説明】

1 ソーダライムガラス

2<sub>1</sub> チタニア層

3<sub>1</sub>, 3<sub>2</sub>, 3<sub>3</sub>, 3<sub>4</sub> Ag-1at%Pd層

4<sub>11</sub>, 4<sub>12</sub>, 4<sub>21</sub>, 4<sub>22</sub>, 4<sub>31</sub>, 4<sub>32</sub>, 4<sub>41</sub>, 4<sub>42</sub> 中間層

5<sub>1</sub>, 5<sub>2</sub>, 5<sub>3</sub>, 5<sub>4</sub> チタニア層

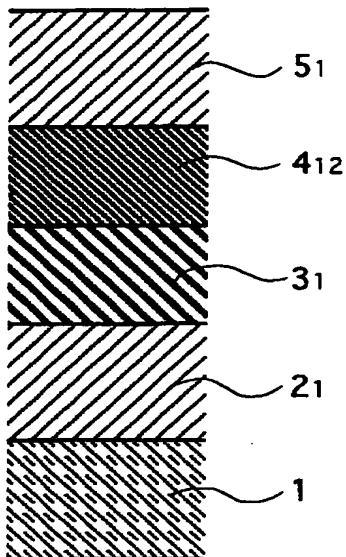
6 トップコート層

7 ボトムコート層

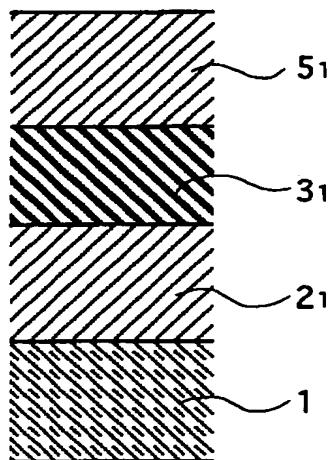
8 樹脂フィルム

【書類名】 図面

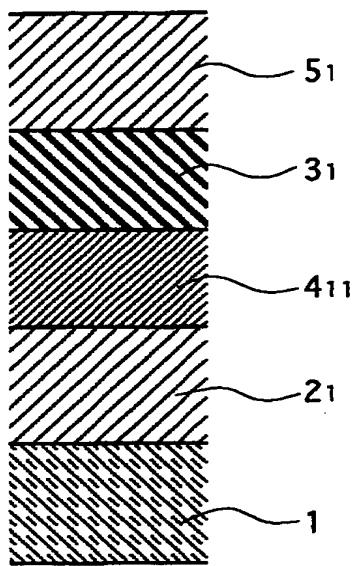
【図1】



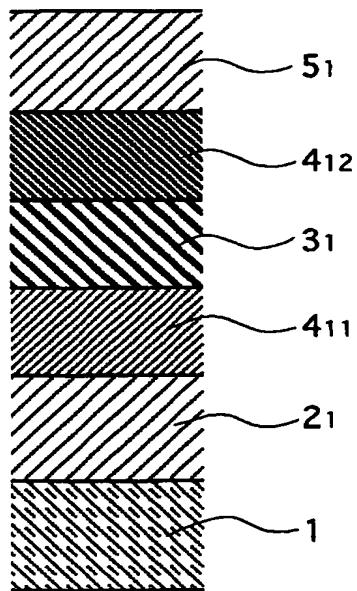
【図2】



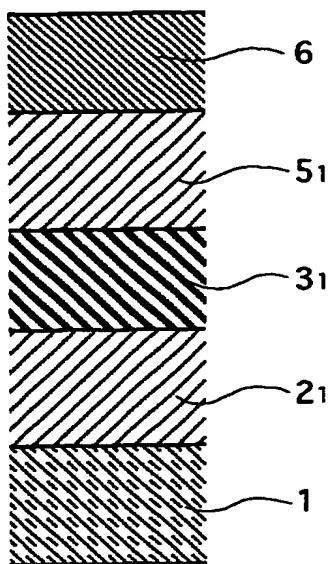
【図3】



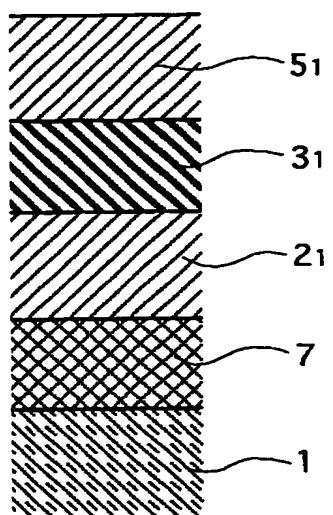
【図4】



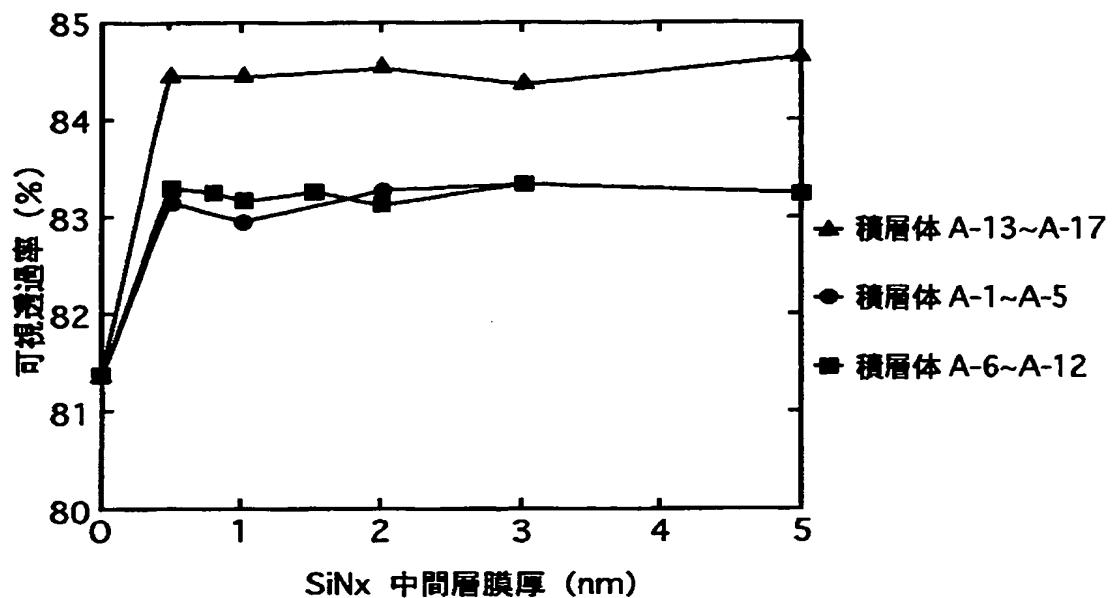
【図5】



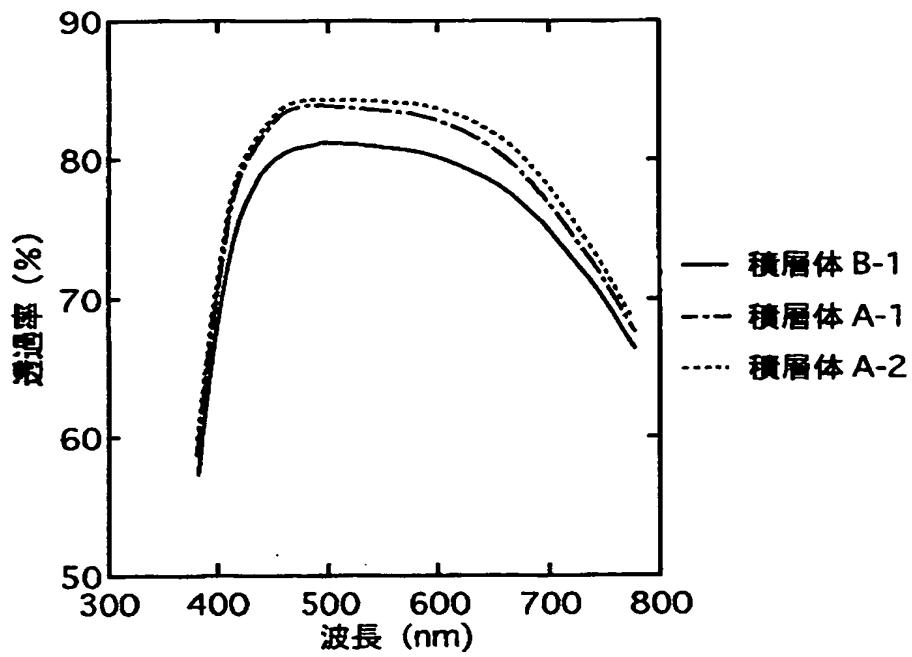
【図6】



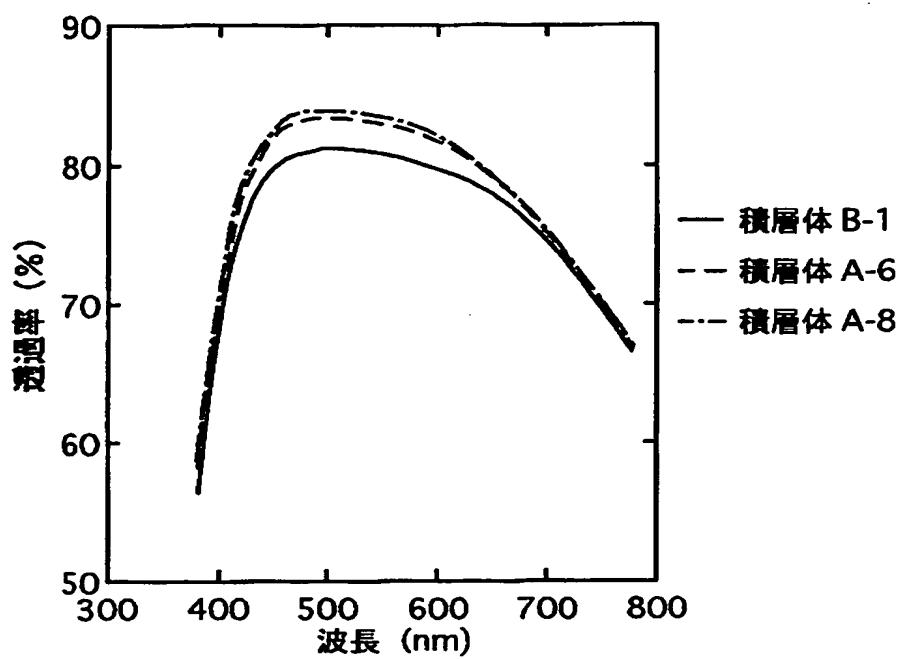
【図 7】



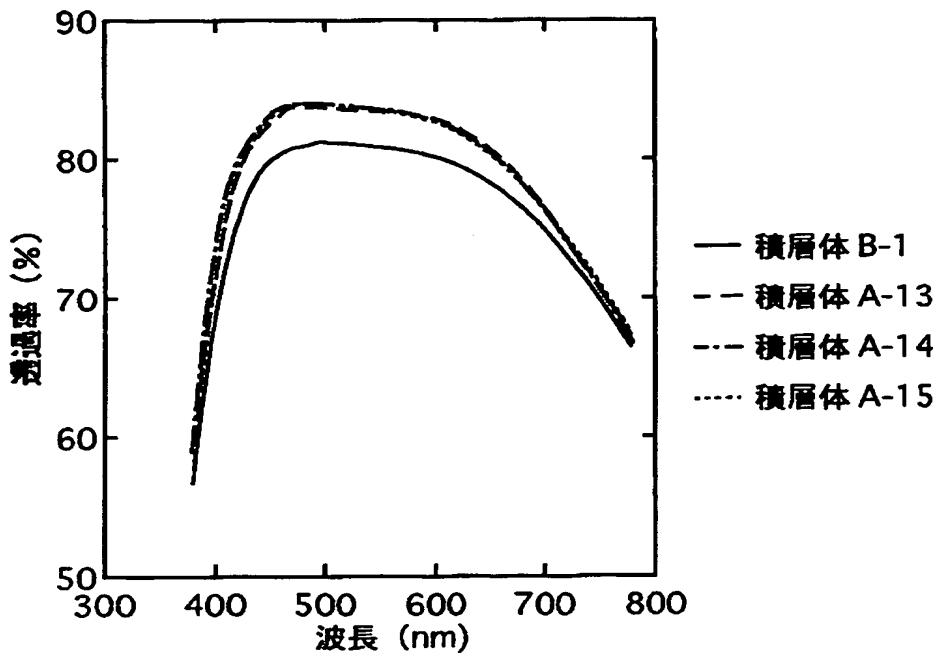
【図 8】



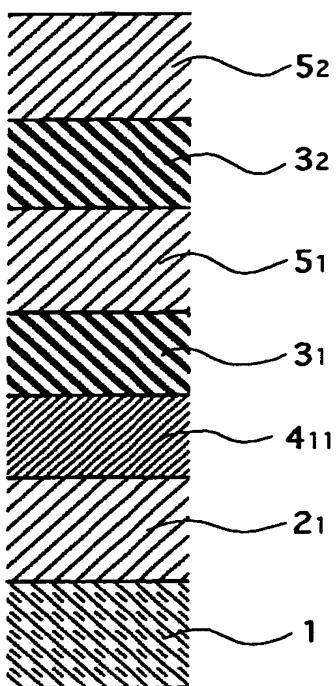
【図 9】



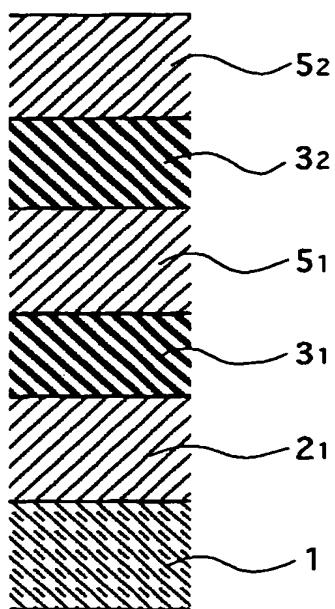
【図 10】



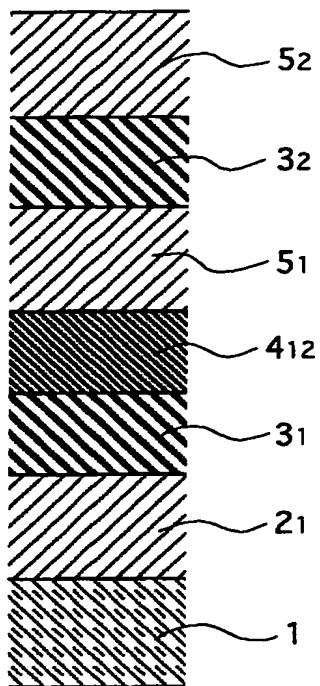
【図11】



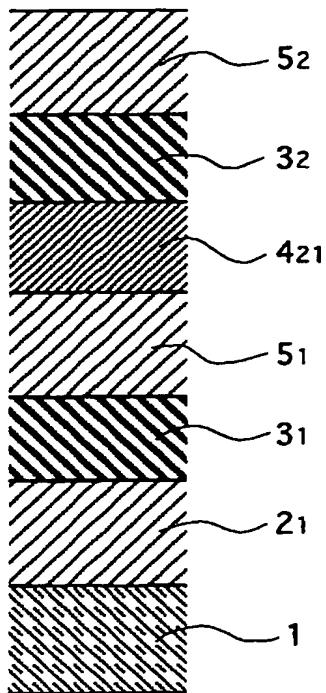
【図12】



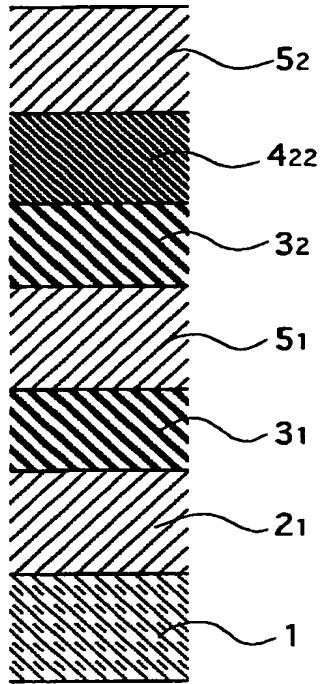
【図13】



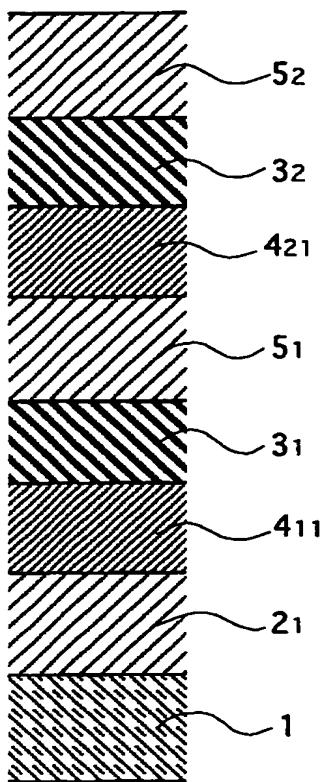
【図14】



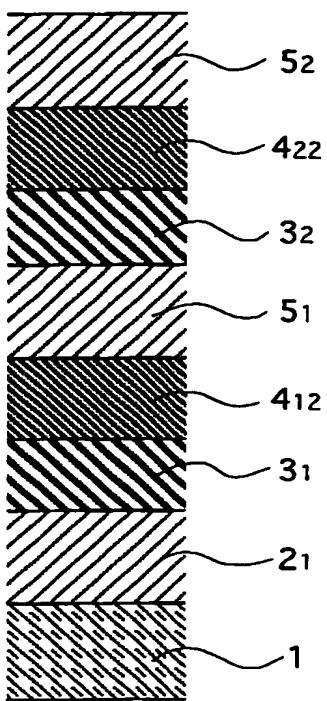
【図15】



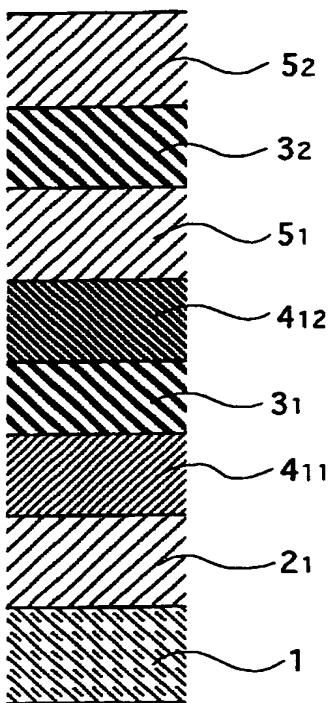
【図16】



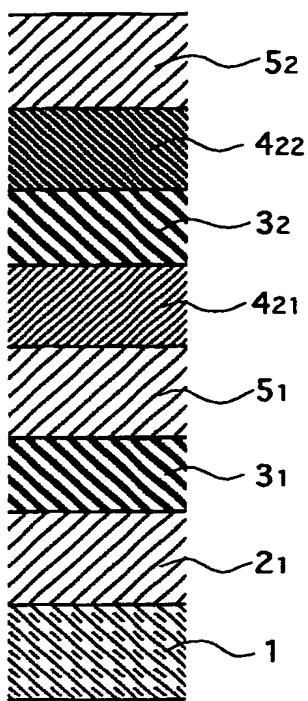
【図17】



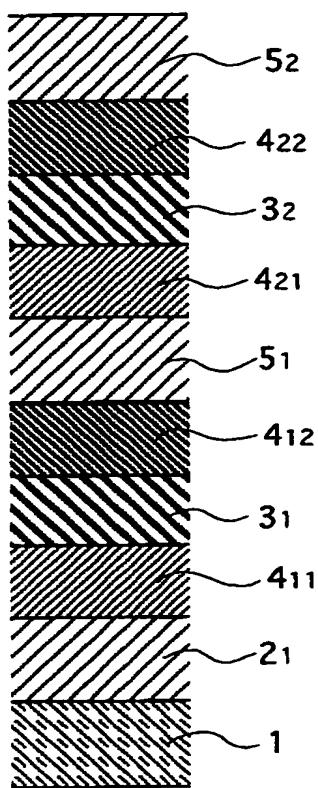
【図18】



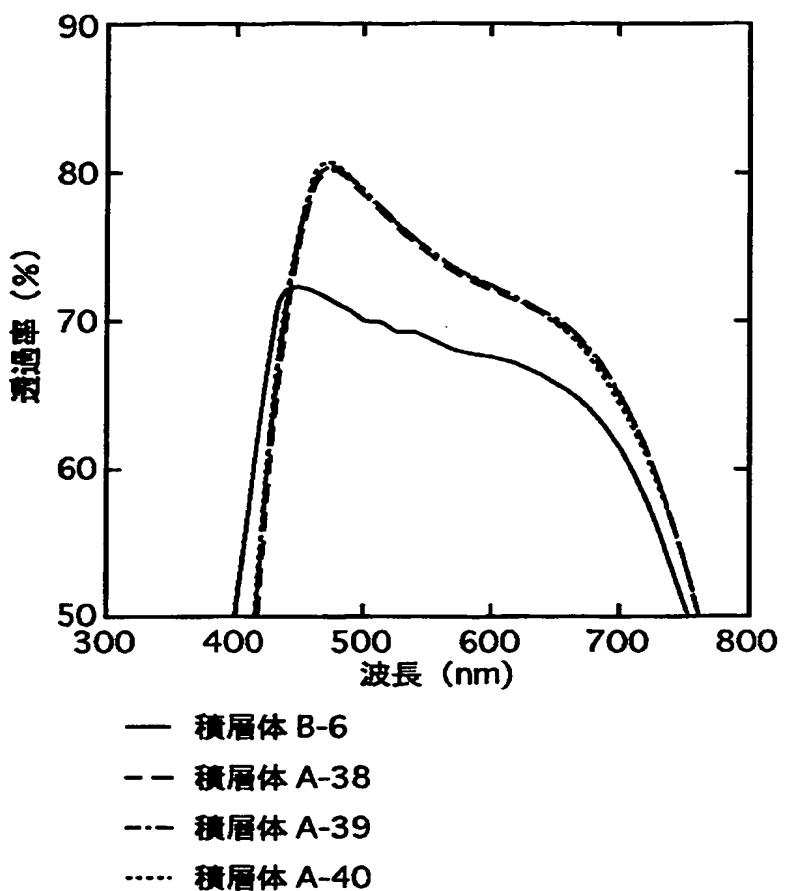
【図19】



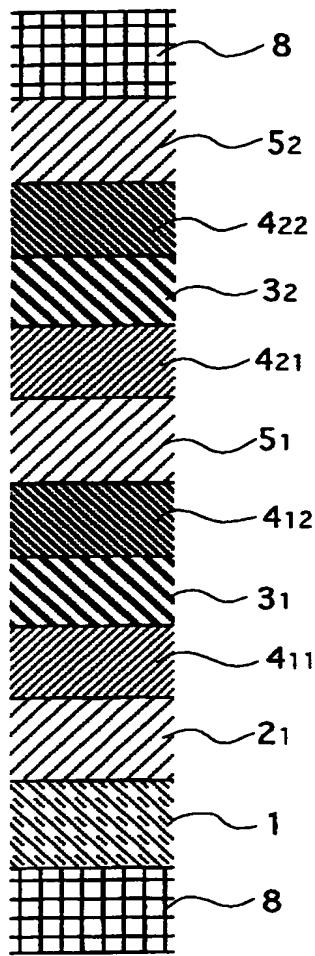
【図20】



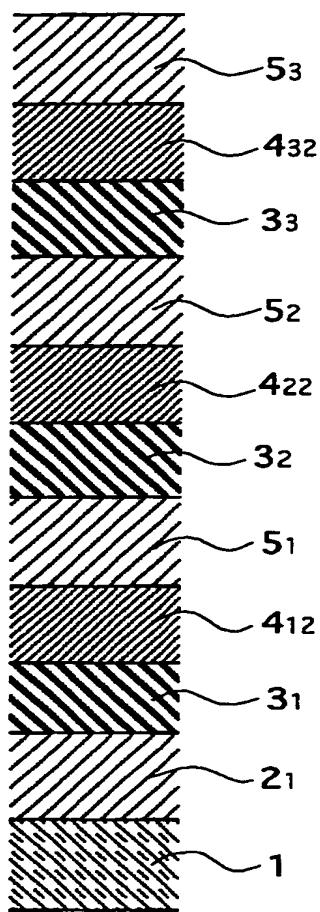
【図21】



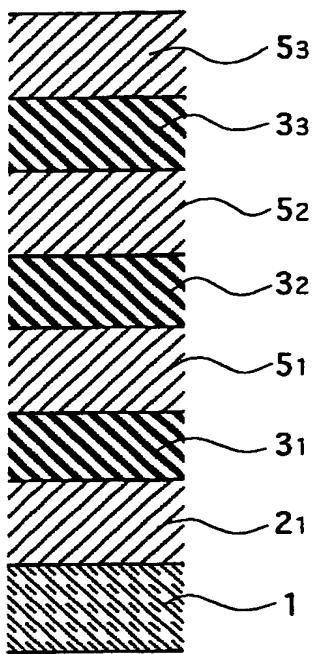
【図22】



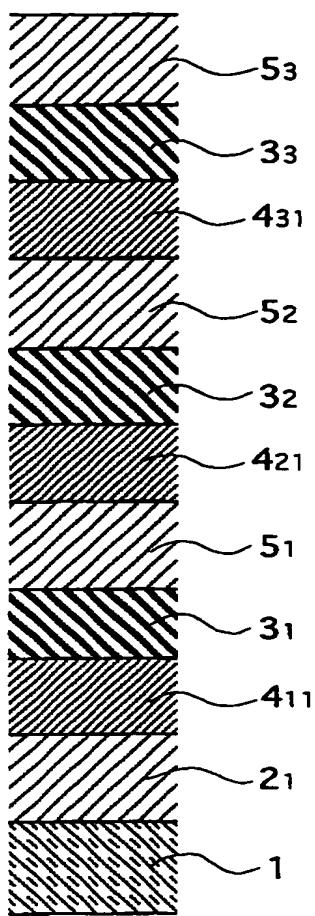
【図23】



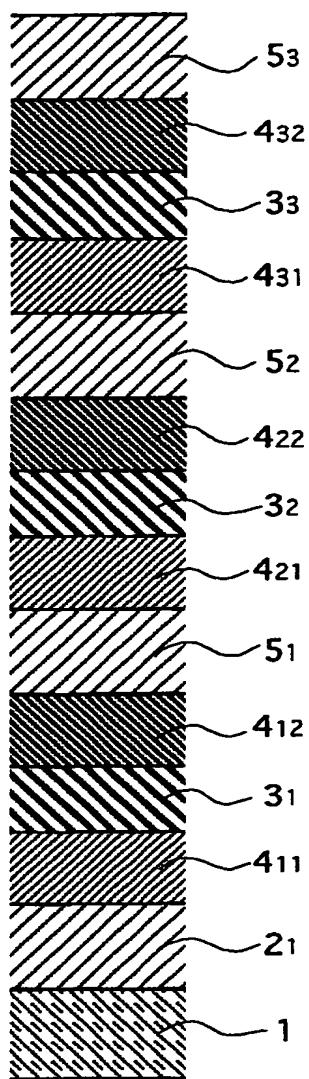
【図24】



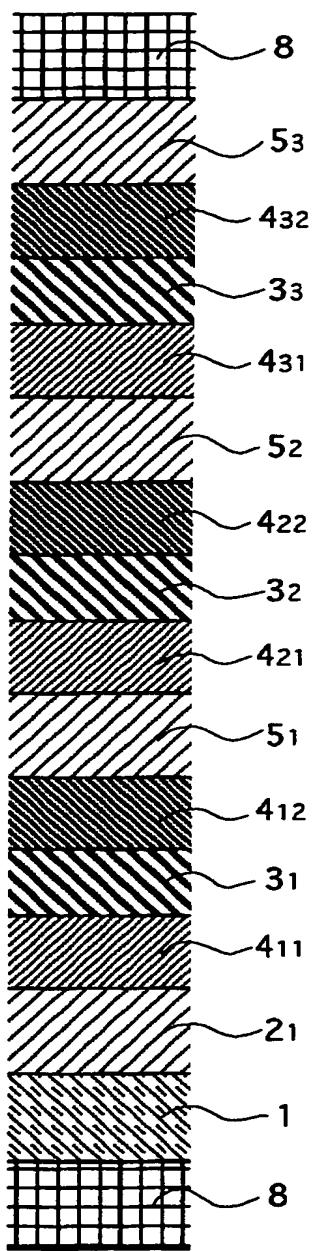
【図25】



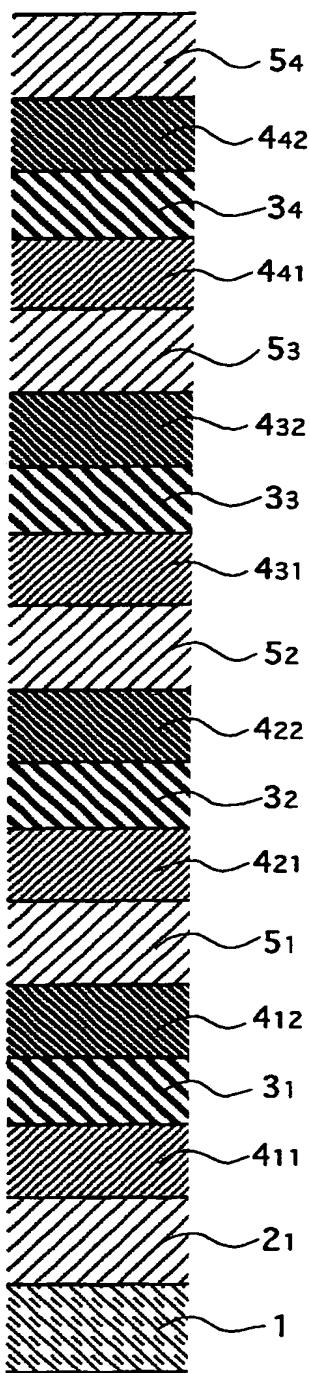
【図26】



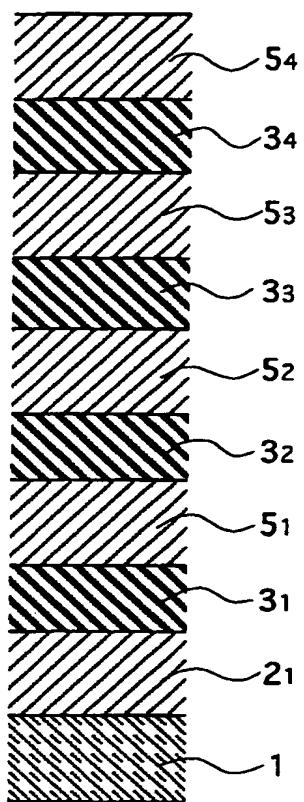
【図27】



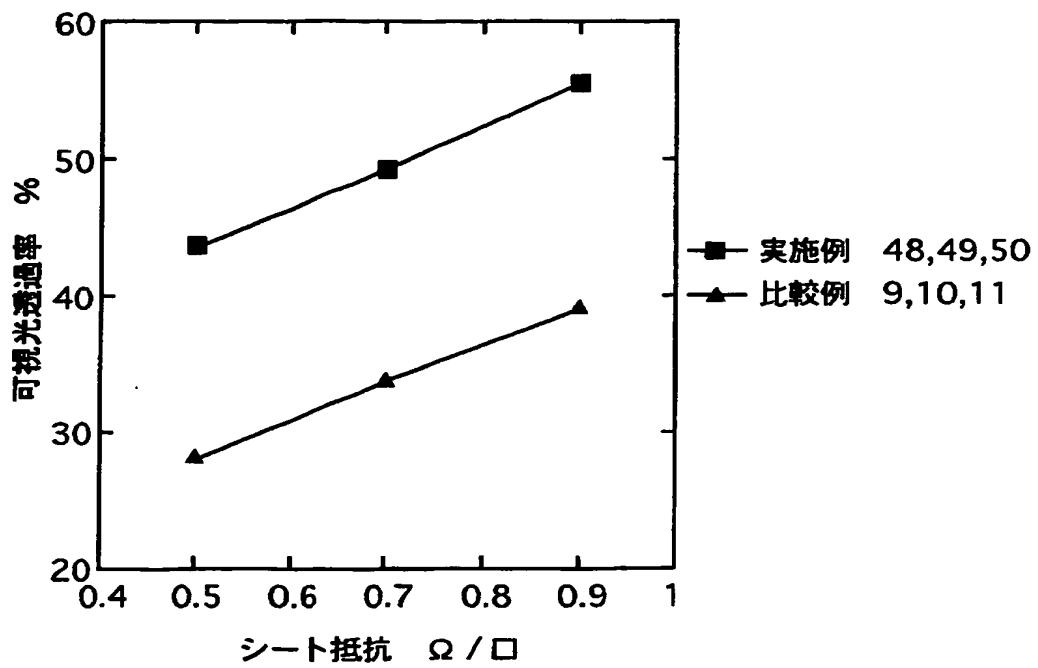
【図28】



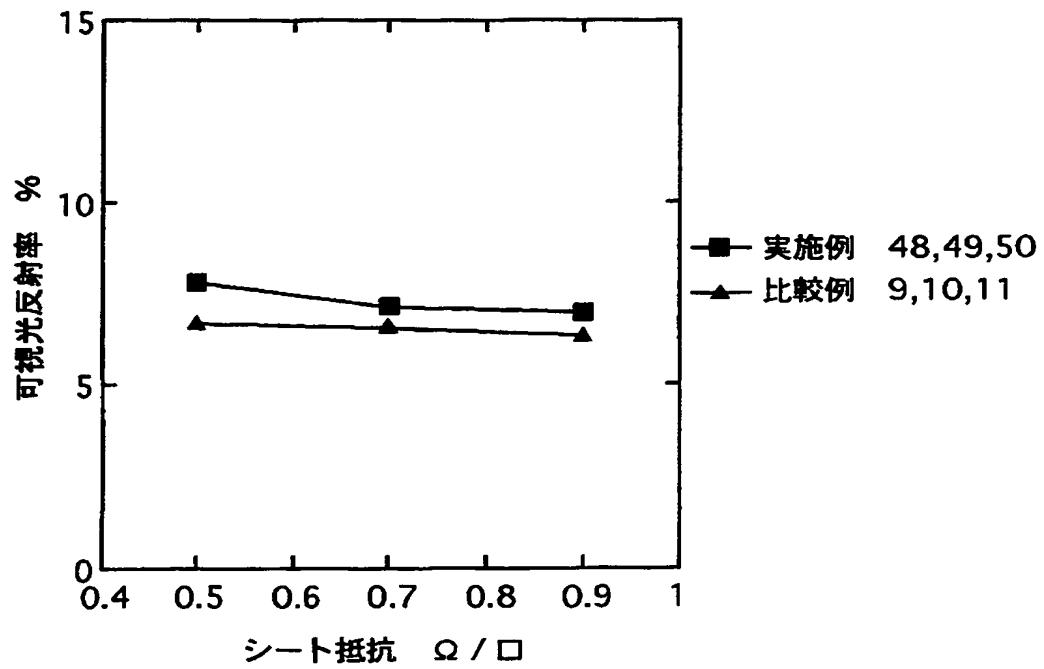
【図29】



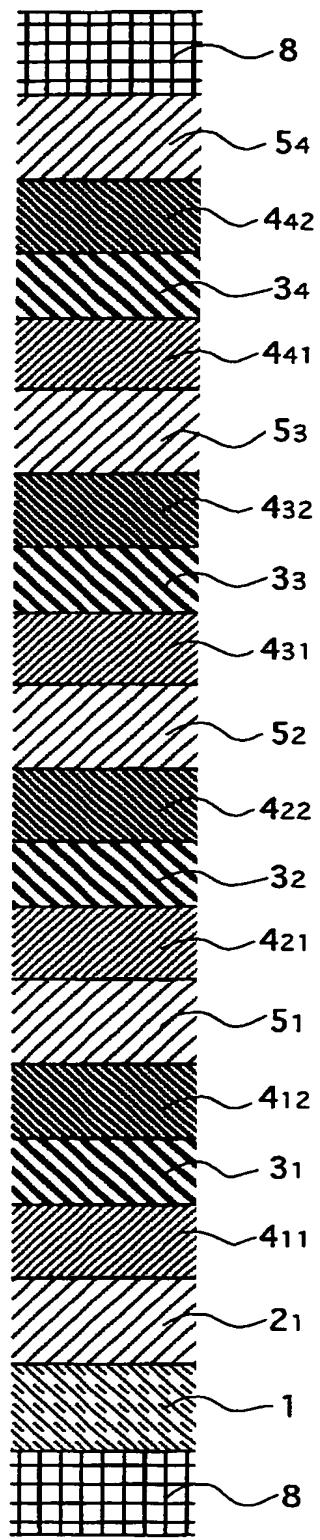
【図 30】



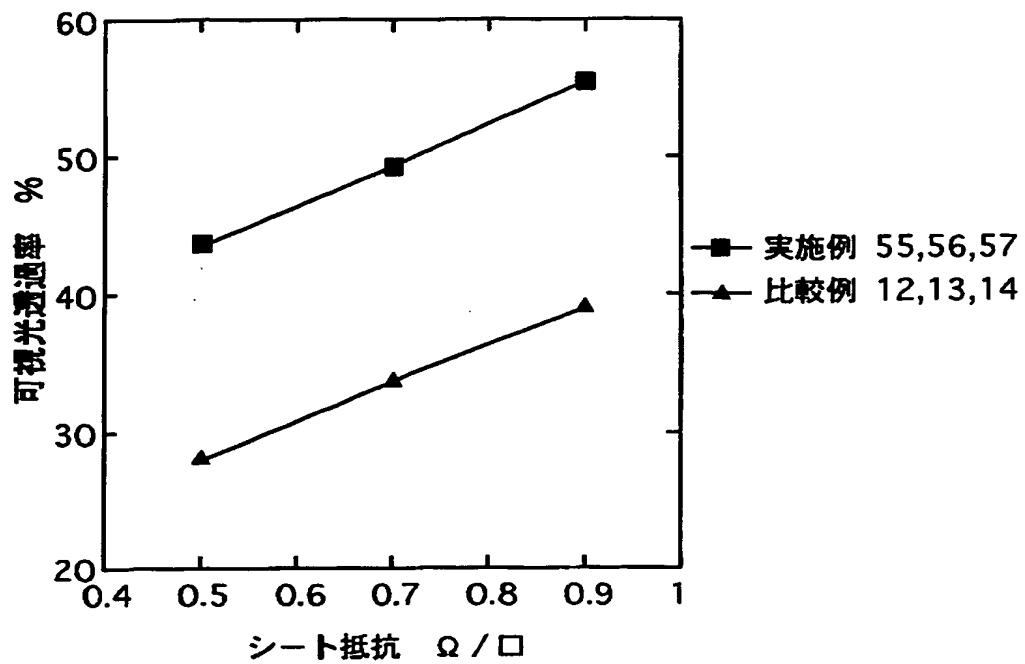
【図 31】



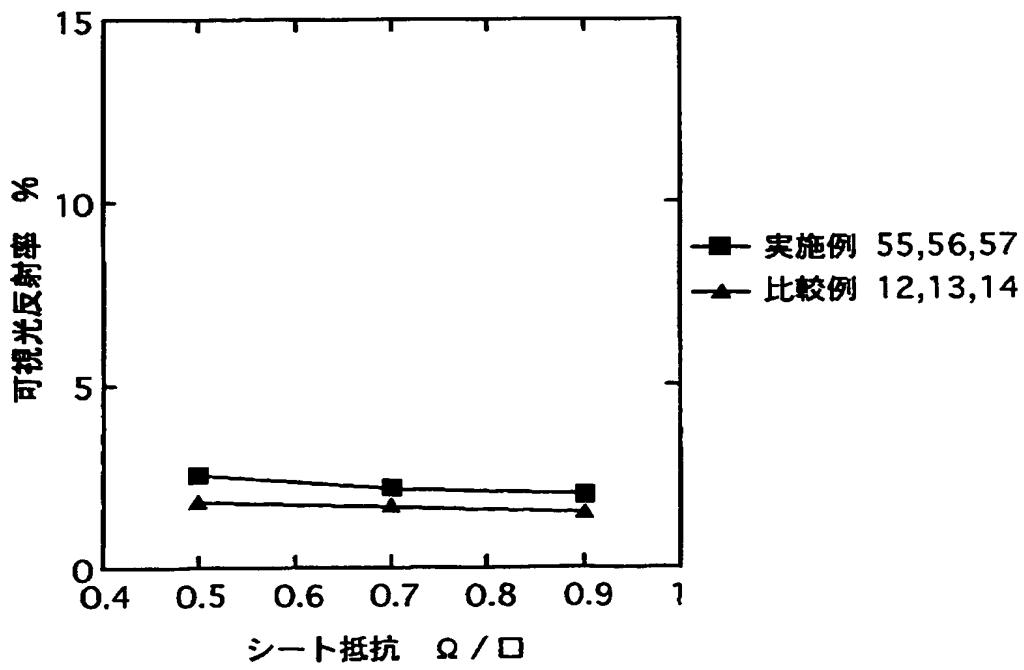
【図32】



【図 3 3】



【図 3 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 チタン酸化物層を有する低放射性積層体における可視光透過率を改善し、あわせて耐擦傷性の改善を図る。

【解決手段】 基体上に、チタン酸化物層と、金属層と、チタン酸化物層とが、この順に交互に  $2n+1$  ( $n$  は正の整数) 層積層され、各チタン酸化物層は屈折率が 2.4 以上であり、チタン酸化物層と金属層との層間の少なくとも 1 つに屈折率が 2.4 未満の中間層が介設されている積層体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
氏 名 旭硝子株式会社

2. 変更年月日 1999年 12月 14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
氏 名 旭硝子株式会社

